Einwirkung von Tetrachlorphtalsäure-anhydrid auf einige stickstoffhaltige Basen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

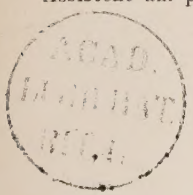
am 18. September 1905, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Georg Klose,

Assistent am pharmakologischen Institute der Universität Breslau.



Opponenten:

Herr Dr. **F. Taurke,**
Herr cand. phil. **W. Arendt.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Prof. **Dr. Gadamer.**

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0103

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Sommersemester 1903 bis Wintersemester 1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und für das mir stets entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozenten Dr. W. Herz

danke ich für manche Anregung und Förderung, die ich während meiner Studienzeit von ihm erhielt.

Ich gestatte mir ferner, Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

für die gütige Anteilnahme am Fortgang meiner Studien und die wohlwollende Förderung derselben herzlichen Dank zu sagen.

Zugleich versichere ich Herrn

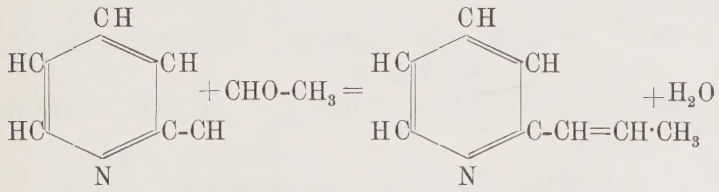
Dr. G. Baumann,

dass sein jederzeit betätigtes Interesse und seine Liebenswürdigkeit mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Theoretischer Teil.

Unter Kondensation versteht man nach Ladenburg[1]) in der Chemie eine Reaktion, bei welcher mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle zuweilen unter Austritt einfacher Moleküle (Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u.s.w.) sich zu einem Molekül vereinigen. Wenn zwei Körper sich zu einem dritten kondensieren, w. B. Aldehyd mit einer Pyridin- oder Chinolinbase, so kann die Reaktion mit oder ohne Wasseraustritt vor sich gehen. Im ersteren Falle nennt man es eine Aldehydkondensation, im letzteren eine Aldolkondensation, wenn die Anlagerung durch einfache Addition erfolgt ist. Als typische Beispiele hierfür seien folgende Kondensationen erwähnt:

Ladenburg stellte aus α-Picolin und Acetaldehyd das α-Allylpyridin[2]) dar:

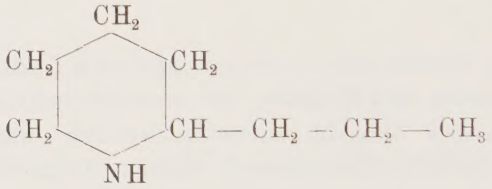


α-Picolin. Acetaldehyd. α-Allylpyridin.

Diese Aldehydkondensation bildet den Ausgangspunkt zu einer bekannten Synthese eines Alkaloïds, und hat

[1]) Ladenburg, Hdwb. d. Ch. III, 48.
[2]) Ber. 19,2578.

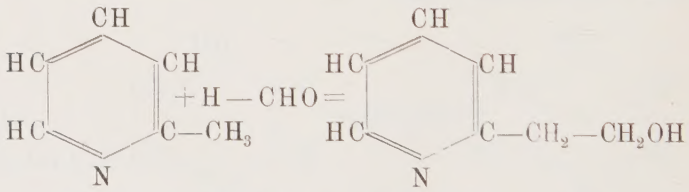
deswegen eine grosse Beachtung gefunden, weil es Ladenburg gelang durch seine ausgezeichnete Reduktionsmethode mit Natrium und Alkohol hieraus α-Propylpiperidin[1]) darzustellen, das identisch ist mit inaktivem Coniïn, dessen Darstellung lange ohne Erfolg versucht worden war. Die Konstitution dieses Alkaloïds war schon vorher ergründet worden, aber Ladenburg war der erste, der es als Propylpiperidin erkannte und ihm die entsprechende Formel:



gab.

Dieses inaktive Coniïn liess sich in seine Komponenten spalten, und das Rechts-Coniïn erwies sich als vollkommen identisch mit dem in der Natur vorkommenden Schierlingsgift, dem Alkaloïd aus Conium maculatum.

Als Beispiel für die Aldolkondensation sei hier das von Ladenburg aus α-Picolin und Formaldehyd dargestellte Picolylalkin[2]) genannt:



α-Picolin Formaldehyd α-Picolylalkin.

Die ohne Wasseraustritt entstehenden Basen nennt man nach Ladenburgs Vorschlag[3]) auch Alkine, während

[1]) Ber. **19**,2578.
[2]) Ber. **22**,2583; **24**,1620.
[3]) Ber. **14**,2406.

die ersteren, bei deren Darstellung Wasser abgespalten wird, Stilbazole genannt werden nach dem zuerst von Baurath[1]) dargestellten α-Stilbazol. Es ist später[2]) nachgewiesen worden, dass derartige Reaktionen nur mit alkylierten Derivaten zu erzielen sind, und dass die Muttersubstanzen dieser Abkömmlinge nicht fähig sind derartig zu reagieren[3]). Ferner hat es sich gezeigt, dass die Stellung der Alkylgruppe im Molekül auch von ausschlaggebender Wirkung ist.

Während die β-Stellung gar nicht und die γ-Stellung nur in geringem Masse befähigt ist, Kondensationsprodukte zu liefern, ist die α-Stellung hierfür besonders bevorzugt. Die meisten Kondensationen mit den Methylderivaten der Pyridin- und Chinolinreihe stammen von Ladenburg und seinen Schülern, von denen einer[4]) sich der Mühe unterzogen hat, diese Kondensationen in einer übersichtlichen Tabelle zusammenzustellen, aus der hervorgeht, mit welchem Erfolg diese Arbeiten nach allen Seiten hin ausgeführt worden sind.

Ein neues sehr interessantes und dankbares Gebiet für neue Kondensationen wurde von E. Jacobsen und C. L. Reimer[5]) durch erfolgreiche Einwirkung von Säureanhydriden auf Basen der Pyridin- und Chinolinreihe eröffnet. Sie verwendeten Pthalsäureanhydrid und liessen es auf α-Picolin und Chinaldin einwirken und erhielten im ersteren Falle α-Pyropthalon im letzteren das von ihnen patentamtlich geschützte Chinolingelb[6]).

---

[1]) Ber. **20**,2179; **21**,818.

[2]) Ber. **16**,2,2606.

[3]) Neuerdings ist es Formánek gelungen, ein direktes Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Pyridin zu erhalten, doch liegt zu wenig Material vor, um über die Konstitution dieses Körpers etwas bestimmtes aussagen zu können. Ber. **38**,944.

[4]) Dierig, Inaug. Diss. Breslau 1902.

[5]) Ber. **16**, **1**,1082; **16**, **2**,2603.

[6]) Ber. **16**,297; **16**,878. D.R.P. v. 4. Novbr. 1882.

Beide Körper sind Farbstoffe, jedoch findet das Chinolingelb, Chinophtalon, wegen seiner Vorzüge häufigere Verwendung als das Pyrophtalon.

Phtalsäureanhydrid war schon vorher zur Darstellung von Farbstoffen benutzt worden, und Baeyer gebührt das Verdienst, einen neuen Zweig der Chemie ins Leben gerufen zu haben, indem er aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen eine grosse Anzahl neuer Verbindungen darstellte, die den Sammelnamen „Phtaleïnfarbstoffe“ oder „Phtaleïne“ führen.

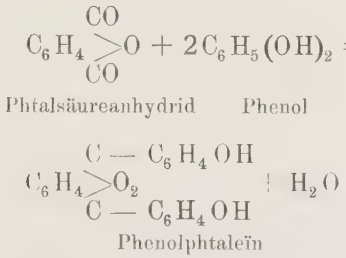
Man versteht unter Phtaleïnen[1]) eine Gruppe von Substanzen, deren ersten Vertreter Baeyer durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen für sich oder durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln erhielt. Neben dem wissenschaftlichen Interesse, was diese Klasse von Körpern erweckte, muss man auch nicht vergessen, was sie für die Technik für eine Bedeutung erlangten.

Nach diesen erfolgreichen Versuchen mit Phtalsäureanhydrid lag es nahe auch substituierte Phtalsäureanhydride in das Bereich der Untersuchungen zu ziehen. So erhielt man auf ähnliche Weise, wie man aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin Fluoresceïn dargestellt hatte, durch Anwendung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid Tetrachlorfluoresceïn[2]). Analoge Ergebnisse hatte die Einwirkung auf Pyrogallussäure. Man erfand so einen dem Galleïn analogen Farbstoff: das Tetrachlorgalleïn[3]). Auch ein Dichlorfluoresceïn und Naphtalfluoresceïn[4]) sind mittelst der entsprechenden Anhydride aus Resorcin erhalten worden. Jedoch ist die Zahl der Farbstoffe, bei denen substituierte Phtalsäureanhydride Verwendung fanden, bedeutend geringer.

Mit der Darstellung der Phtaleïne ging die Untersuchung über ihre Konstitution Hand in Hand. Baeyer

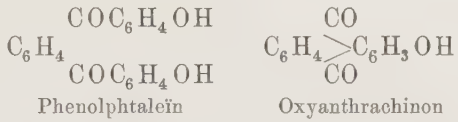
[1]) Ladenburg's Hdwb d. Ch. IX. 130.
[2]) Graebe A. 238,233. Ladbrg. Hdw. d. Ch. IV. 62.
[3]) Graebe A. 238,237.
[4]) Ladenburg's Hdw. d. Ch. IV. 62.

ging anfangs von der Annahme aus, dass die Bildung des Phenolphtaleïns nach der Formel:



Phtalsäureanhydrid Phenol Phenolphtaleïn

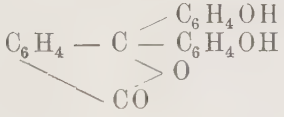
verlaufe, die zugleich ein Bild von der Konstitution des Phenolphtaleïns liefern sollte[1]). Die spätere Synthese[2]) des Oxyanthrachinons, welches als ein Diketon aufgefasst wurde, liess die Analogie zwischen dem Phtaleïn und Oxyanthrachinon noch deutlicher werden, welche in folgender Zusammenstellung ihren Ausdruck findet:



Phenolphtaleïn Oxyanthrachinon

Auch die eingehenden Untersuchungen über das Resorcinphtaleïn machten eine analoge Formel wahrscheinlich.

Die ersten Bedenken gegen diese Konstitution entstanden Ende der 70er Jahre und es wollte schon damals erscheinen, als ob dem Phenolphtaleïn eher die Formel:

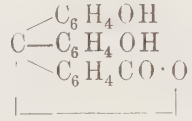


zukäme.

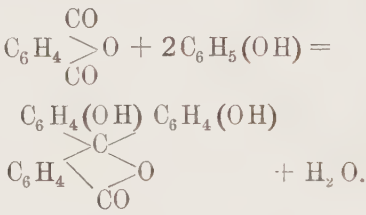
Aber erst die Untersuchungen Hessert's über Phtalaldehyd und die Arbeiten Friedel und Crafts über das Phtalophenon, dessen eingehender Untersuchung sich

[1]) Ber. 4,659 ff.
[2]) Ber. 7,908.

Baeyer unterzog, machten es zur Gewissheit, dass dem Phenolphtaleïn aus ähnlichen Gründen wie bei dem Phtalophenon die Konstitutionsformel

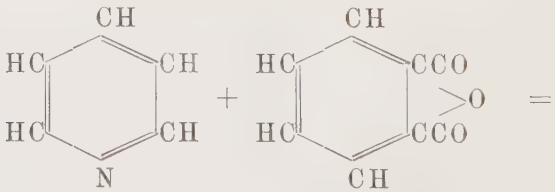


zukommt, d. h. dass bei der Entstehung des Phenolphtaleïns nicht der Anhydridsauerstoff des Phtalsäureanhydrids, sondern einer der beiden anderen Sauerstoffatome durch Phenolreste ersetzt wird, gemäss der Gleichung

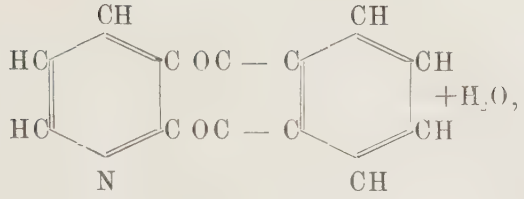


Auch die Konstitution der Phtalone war nicht von vornherein klar, und die von den verschiedenen Forschern hierfür aufgestellten Formeln sind oft umgeändert worden, bevor sie eine befriedigende Erklärung für das Verhalten dieser Klasse von Körpern lieferten.

Nachdem Jacobsen und C. L. Reimer durch Kondensation von Steinkohlenteerpyridin resp. Chinolin mit Phtalsäureanhydrid ihre patentamtlich geschützten Farbstoffe α-Pyrophtalon resp. Chinophtalon erhalten hatten, gingen sie von der Annahme aus, dass die Reaktion in folgendem Sinne verlaufen sei:

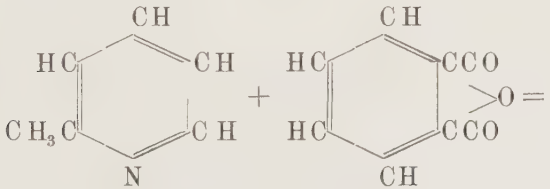


Pyridin Phtalsäureanhydrid

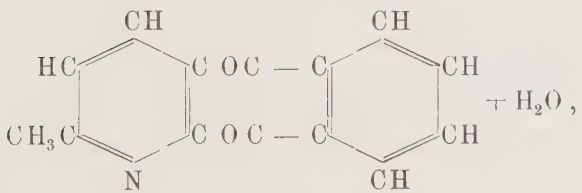


Pyrophtalon

das heisst 2 Wasserstoffatome des Pyridinkerns sollten mit dem Laktonsauerstoff des Anhydrids als Wasser ausgetreten resp. durch Phtalyl ersetzt worden sein. Es schien nämlich so, als ob sogenanntes reines aus Steinkohlenteer dargestelltes Pyridin bezw. Chinolin mit Phtalsäureanhydrid einen analogen Körper lieferten. Durch mehrere Versuche mit synthetisch dargestellten Pyridin bezw. Chinolin überzeugten sie sich jedoch bald, dass diese überhaupt nicht einwirkten. Sie führten deshalb die Entstehung obiger Farbstoffe darauf zurück, dass die Muttersubstanzen Verunreinigungen von α-Picolin resp. Chinaldin enthielten und nahmen nun an, dass die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gehe:



α-Picolin Phtalsäureanhydrid

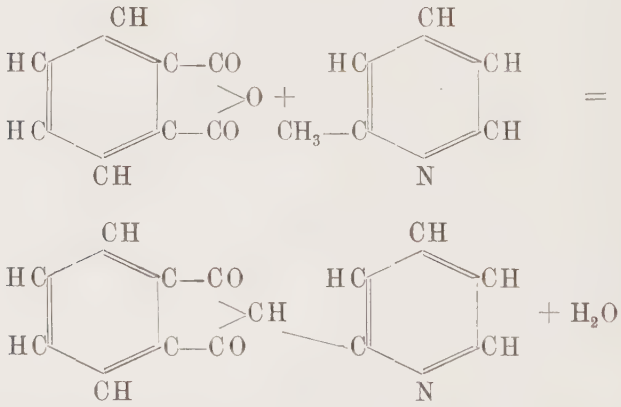


Pyrophtalon

das heisst, dass es wieder die Wasserstoffatome des Kerns sein, die die Phtalonbildung bewirkten. Diese Annahme erwies sich aber als irrig.

Denn: Wenn die Wasserstoffatome des Kernes reagierten, so müssten bei der Oxydation nur Pyridindikarbonsäuren entstehen, während in Wirklichkeit hierbei leicht Phtalsäure und stickstoffhaltige Säuren entstanden[1]).

Sie gelangten daher zu der Anschauung, dass nicht die Wasserstoffatome des Kerns, sondern die der Methylgruppe bei der Phtalonbildung reagierten, die Reaktion also nach folgender Gleichung verlaufe:



Dass es die Methylgruppe war, die die Reaktion in der angegebenen Weise geschehen liess, wurde durch eine Anzahl Arbeiten bewiesen, die zum Ziele hatten, aus alkylierten Pyridin- oder Chinolinabkömmlingen analoge Körper darzustellen.

Aus der grossen Zahl dieser Arbeiten seien hier erwähnt:

Beyer, Journ. f. prakt. Chemie 33, 393.

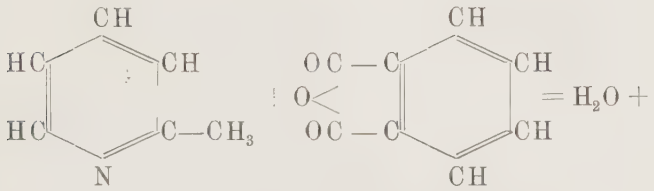
α-γ-Dimethylchinolin und Phtalsäureanhydrid.

---

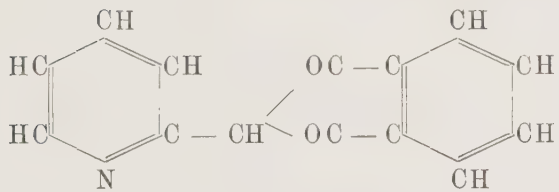
[1]) Ber. **16**,2603.

Eibner und Lange, Ann. 315, 308.
α-Aethyl-β-Methylchinolin und Phtalsäureanhydrid.
Gabriel und Eschenbach, Ber. 30, 3034.
Methylphtalazin.
Bamberger und Berlé, Ber. 25, 277; Ann. 273, 395.
α-m-Dimethylbenzimidazol. Ber. 24, 2052. α-Methyltetrahydroperidinaldimidazol.

Hatte man so genug Tatsachenmaterial zusammengebracht, so konnte man jetzt daran gehen, die Konstitutionsformel dieser Phtalone aufzustellen. Es war möglich, dass z. B. beim Pyrophtalon die Reaktion entweder nach dieser Gleichung:

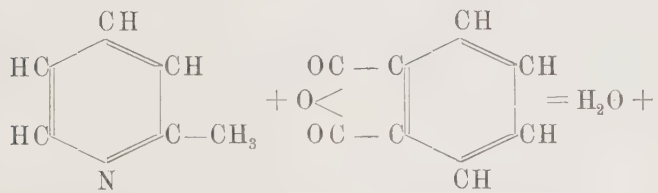


α-Picolin Phtalsäureanhydrid

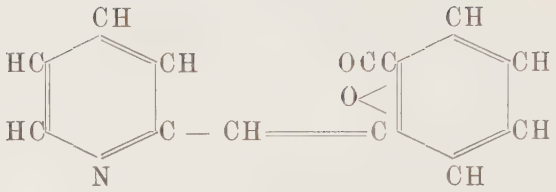


α-Pyrophtalon

oder nach der folgenden:



α-Picolin Phtalsäureanhydrid



α-Pyrophtalon

verläuft, je nachdem der Lactonsauerstoff oder ein Carbonylsauerstoff durch Phtalyl ersetzt gedacht wurde. Die erstere Gleichung, die Jacobson noch für das Chinophtalon aufgestellt wurde, findet sich meist in älteren Lehrbüchern, während in neuerer Zeit, die letztere, wenn auch ohne strenge Beweise für die richtigere gehalten wurde.

Zur Aufklärung der Konstitution dieser Körper gingen Eibner und Lange[1]) von dem aus Chinaldin und Phtalsäureanhydrid erhaltenen Phtalon, dem Chinophtalon, aus und kamen auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Schluss, dass diesem Phtalon die unsymmetrische Formel zukomme. Dasselbe Ergebnis hatten Eibner und Simon[2]) bei einer Arbeit über das p-Toluchinophtalon. Hiermit schien die Konstitution des Chinophtalons und seiner Homologen zu gunsten der unsymmetrischen Formel entschieden. Weitere Arbeiten Eibner und Lange's über Phtalone brachten weitere interessante Beiträge, aus denen hervorgeht, dass Reaktionen, die für das Chinophtalon als typische Erkennungsreaktionen von Giltigkeit sind, direkt für die Phtalone benutzt werden können, z. B. das Verhalten gegen anorganische Basen.

Während Traub[3]) annahm, dass die Phtalone durch Alkali nicht verändert werden, fanden andere, dass diese Körper mit Alkalien Salze bilden. Nachdem Eibner und Lange verschiedentlich versucht hatten, derartige Verbindungen analysenrein darzustellen, gelang es schliesslich

[1]) Ann. **315**,303—356.
[2]) Ber. **34**,2303.
[3]) Ber. **37**,3010.

ersterem in Gemeinschaft mit H. Merkel die Alkaliverbindungen des Chinophtalons rein zu erhalten und nachzuweisen, dass diesen Körpern nicht die Formel karbonsaurer Salze

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO - CH_2 - C_9H_6N \\ COOMe \end{matrix}$$

(worin Me gleich Na resp. K ist), sondern eher die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} C = C - C_9H_6N \\ CO \end{matrix} > O - Me$$

zukommt.

Diese Reaktion kann als allgemein den Phtalonen zukommend betrachtet werden, und Eibner und Lange[1]) ziehen daraus den Schluss, dass man einen gelben Farbstoff als Phtalon erkennt, indem man ihn mit Alkoholat oder auch alkoholischem Kali bei gelinder Wärme digeriert. Färbt er sich hierbei tief ziegelrot und wird aus dieser so entstandenen Alkaliverbindung durch viel Wasser oder verdünnte Säuren der ursprüngliche Farbstoff regeneriert, so ist derselbe als Phtalon charakterisiert. Die Untersuchung über die Alkaliverbindungen lieferte noch ein zweites interessantes Resultat.

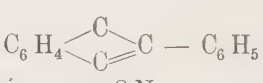
Das Isomere des Chinophtalons, das Isochinophtalon, wird durch Alkoholate in die Alkaliverbindungen des Chinophtalons verwandelt[2]).

Diese Reaktion stellte die unsymmetrische Formel des Chinophtalons wieder in Frage. Gabriel[3]) hatte im Jahre 1893 eine Methode gefunden, mittelst der Nathanson aus Benzolphtalid durch Einwirkung von Natriumalkoholat β-Phenylindandionnatrium erhielt, woraus durch verdünnte Säuren die Umwandlungsprodukte der Phtalide erhalten wurden.

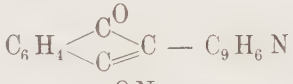
---

[1]) Ber. **37**,3010.
[2]) Ber. **37**,3009.
[3]) Ber. **26**,951.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Chinophtalon, dessen Natriumverbindung dann nicht die obige Konstitutionsformel sondern eine dem β-Phenylindandionnatrium analoge besässe:

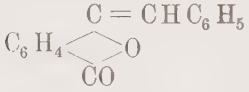


β-Phenylindandionnatrium.

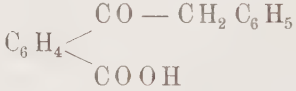


Chinophtalonnatrium

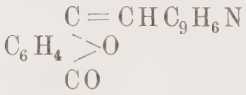
D. h. das Isochinophtalon besitzt die asymmetrische Konstitution (als Phtalidderivat) und das lange bekannte Chinophtalon von Jacobsen und Reimer die symmetrische. Noch andere Gründe, als der hier erwähnte, machten diese Annahme wahrscheinlich. Ebenso wie man aus Benzolphtalid eine Ketonsäure erhält, entsteht aus Isochinophtalon eine annaloge Verbindung:



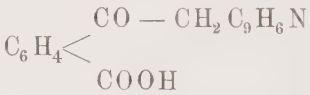
Benzolphtalid



Desoxybenzoïn-o-carbonsäure.

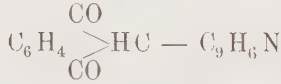


Isochinophtalon



Säure des Isochinophtalons

Letztere lagert sich beim Erhitzen in Chinophtalon



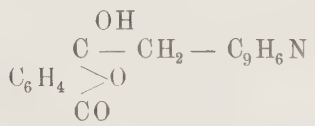
um. Hiermit scheint die asymmetrische Formel des Chinophtalons direkt bewiesen und auch indirekte Beweise für die symmetrische des Chinophtalons erbracht. Es war jedoch von Interesse für letzteres auch direkte Beweise für seine Konstitution zu erbringen.

Eibner und Hofmann[1]) legen dies an der Hand der Bromverbindungen des Isochinophtalons und der Ammoniakderivate der beiden isomeren Phtalone dar.

So scheint nach den Ausführungen Eibners und seiner Mitarbeiter ein vollkommener Beweis geliefert zu sein, dass das Chinophtalon symmetrisch, das Isochinophtalon asymmetrische Konstitution besitzen.

Bei der Chinophtalonbereitung kann nun je nach den Bedingungen jeder der angeführten Körper — symmetrisches, unsymmetrisches Phtalon, Ketonsäure — entstehen.

Ausserdem kann sich noch ein additionelles Produkt von der Formel:



bilden. In der Tat folgen sich diese Körper bei der Chinophtalonschmelze zeitlich[2]). Es entsteht zuerst das additionelle Reaktionsprodukt, (das bei höherem Erhitzen in das unsymmetrische Chinophtalon übergeht). Dann folgt die Bildung des unsymmetrischen Phtalons, darauf entsteht die Ketonsäure und schliesslich das symmetrische Chinophtalon. Ausserdem entstehen noch einige Nebenprodukte, sodass die Vorgänge bei der Chinophtalondarstellung weit komplizierterer Natur sind, als man anfangs annahm.

Man kann sich nun die Frage vorlegen: Welche Homologe der Pyridin- und Chinolinreihe bilden Phtalone?

Teilweise ist diese Frage schon beantwortet worden[3]). Es bleibt nur noch übrig zu erwähnen, dass Schwefel enthaltende Ringe ebenfalls Phtalone liefern, wie Jacobson[4]) am Aethenylaminophenylmercaptan zeigte. Gaebelé

---

[1]) Ber. **37**,3018—3023.
[2]) Ber. **37**,3606.
[3]) S. d. Dissertation S. 16, 17.
[4]) Ber. **21**,2630.

erhielt ein o-Methyl-chinophtalon[1]) und α′-Phenyl-α-pyrophtalon[2]), und in jüngster Zeit gelang es Düring durch Einwirkung von γ-Picolin auf Phtalsäureanhydrid ein γ-Pyrophtalon[3]) darzustellen, dem er die asymmetrische Formel gab.

Ferner erhielt Bamberger aus Aethenyldiphenylamidin ein Phtalon, und Gabriel aus Nitromethan und Phtalsäureanhydrid ein gelbes Reaktionsprodrukt von Phtaloneigenschaften. Die beiden letzten Tatsachen beweisen, dass die Phtalonreaktion nicht an das Vorhandensein eines Ringes gebunden ist. Von zweifelhaftem Charakter ist das Phtalon Bambergers aus m-Methylbenzimidazol, und das von Knorr dargestellte Kondensationsprodukt aus Phenylmethylpyrazolon[4]) und Phtalsäureanhydrid ergab bei näherer Untersuchung, dass es kein α-Phtalon ist, sondern durch Reaktion der Methylengruppe mit dem Anhydrid entsteht[5]).

Ebensowenig dürfte dem von C. Renz dargestellten Produkt aus α-Methylindol der Name Indophtalon zukommen, wie auch Fischer und Steche die analogen aus Methylketol entstandenen Körper nicht als Phtalone bezeichneten.

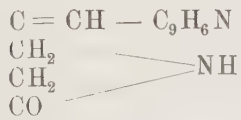
Längere Seitenketten im Pyridinkern des Chinolins reagieren entweder garnicht, wie sich bei der Einwirkung von α-Isobutyl-β-isopropyl-chinolin zeigte[6]), oder es entstehen andere Körper, die nicht mehr Phtaloncharakter besitzen. Eingehende Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der γ-Methylgruppe bei Chinolinderivaten lassen Eibner darauf schliessen, dass die Phtalonreaktion als typisch für die α-Methylgruppe anzusehen ist, da γ-substituierte Chinoline keine echten Phtalone liefern.

[1]) Ber. **36**,3917.
[2]) Ber. **36**,3919.
[3]) Ber. **38**,920.
[4]) Ann. **236**,183ff.
[5]) Eibner, Ann. **315**,309.
[6]) Ann. **315**,308.

Aus diesen Arbeiten kann man die echten Phtalone als eine scharf abgegrenzte Klasse von Körpern hinstellen, und Eibner gibt in seiner Abhandlung „Mechanismus und Grenzen der Phtalonreaktion“ folgende Definition[1]):

„Es (die Phtalone) sind hell- bis goldgelb gefärbte, gut krystallisierende, in Alkohol und Eisessig schwer, in Chloroform meist leicht lösliche, über 200° schmelzende, in Nadeln sublimierende, mit Alkalien orangegelb bis ziegelrot gefärbte, durch Wasser zerlegbare Salze bildende Verbindungen von ausgesprochenem Farbstoffcharakter und der Natur der Pseudosäuren. Sie bilden fast farblose Monobromderivate, gelbe Perbromide, sowie orange- bis hochrote Anile und dunkelrote Phenylhydrazone. Gegen Reduktionsmittel sind sie sehr beständig. Die Chinophtalone gehören zur Klasse der Indandione (Chinolylindandione).“

Typische Phtalone entstehen jedoch nicht nur aus Phtalsäureanhydrid sondern auch aus substituierten Phtalsäureanhydriden und aus Anhydriden aliphatischer Dikarbonsäuren. So erhielt Eibner aus Naphtalsäureanhydrid und Chinaldin ein gelbes bei 256° schmelzendes Chinonaphtalon, Düring aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid und γ-Picolin ein Tetrachlor-γ-pyrophtalon. Das von Eibner und Lange dargestellte Produkt aus Succinimid und Chinaldin, dem die genannten Forscher die Formel



zuschreiben, ist ein Phtalidderivat, während die Untersuchung über das entsprechende Indandion aus Bernsteinsäureanhydrid

[1]) Ber. 37,3608.

noch Zweifel über seine eigentliche Natur lässt.

An diese Arbeiten schliesst sich die folgende an:

Einwirkung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf einige stickstoffhaltige Basen.

Die erhaltenen Tetrachlorphtalone entsprechen zum Teil den in der Definition für Phtalone gegebenen Anforderungen. Sie sind meist gelb gefärbt und einige von ihnen liefern die bekannten ziegelrot gefärbten Alkaliverbindungen. Bromide konnten nicht erhalten werden, ebenso wie nur einige analysierbare Anilinderivate lieferten. Auch die Versuche, bei der Tetrachlorphtalonschmelze Zwischenprodukte darzustellen oder zu isolieren, waren nur teilweise von Erfolg gekrönt. In den meisten Fällen musste ich mich mit dem einen Körper begnügen und dahingestellt sein lassen, ob den Produkten die symmetrische oder die asymmetrische Konstitution zukommt. Für keine der beiden Formeln liegt genug Beweismaterial vor. Die von Eibner und seinen Mitarbeitern aufgestellten Strukturformeln sind für das Chinophtalon klar bewiesen. Ob aber in dem vorliegenden Fall der Laktonsauerstoff oder der Karbonylsauerstoff reagiert, muss aus dem angegebenen Grunde dahingestellt bleiben.

Dem Tetrachlor-o- und p-phtaltoluidyl kommen dagegen keine Phtaloneigenschaften zu.

Das am Schluss der Arbeit erwähnte Reaktionsprodukt aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid und Brenzkatechin ist natürlich kein Tetrachlorphtalon, sondern gehört zu den Phtaleïnen. Leider zwangen die wenig erfreulichen Eigenschaften dieses Körpers, von einer weiteren Untersuchung abzusehen, da bei der Weiterverarbeitung nur undefinierbare Schmieren entstanden, aus denen keine Schlüsse zu ziehen waren. Jedoch kann die für das Reaktionsprodukt aufgestellte Formel als richtig angenommen werden.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial zu vorliegender Arbeit wurde aus Tetrachlorphtalsäure, welche mir von der Firma „Fabriques de produits chimiques à Thann et Mulhouse, l'Alsace," in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde, durch Sublimation und nachfolgendes Umkrystallisieren hergestellt[1]). Das so erhaltene Tetrachlorphtalsäureanhydrid krystallisierte in glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 252°.

Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit α-Picolin.

Da nach einigen Vorversuchen im zugeschmolzenen Rohr sich herausstellte, dass die Ausbeuten durch Verunreinigungen und Schmieren bedeutend hinter der Theorie zurückblieben, so wurde zur Darstellung des Tetrachlor-α-pyrophtalons das von Eibner und Lange[2]) für die Chinophtalonbereitung angewendete Verfahren versucht. Die Wahrscheinlichkeit eines Gelingens war in diesem Falle eine sehr grosse, da Chinaldin erst bei 238—239° flüchtig wird. Bei dem um 110° niedriger siedenden α-Picolin musste der Erfolg fraglich erscheinen. Jedoch gelang die Darstellung des Tetrachlor-α-pyrophtalons sehr gut.

[1]) Es sei mir gestattet, an dieser Stelle obiger Firma meinen Dank für die kostenlose Überlassung des Präparates auszusprechen.

[2]) Ann. **315**, 3, 336.

Es wurde auf folgende Weise verfahren:

Molekulare Mengen von Tetrachlorphtalsäureanhydrid und α-Picolin (Erkner), welches zwischen 128°—132° überging, wurden unter Zusatz von wasserfreiem Chlorzink in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Oelbade langsam auf 220° erhitzt und zwei bis drei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Der Kolbeninhalt färbte sich nach und nach dunkler und die Schmelze erstarrte zu einer bräunlichen Masse; es war deutlich Wasserabspaltung zu bemerken. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasserdampfdestillation von überschüssigem α-Picolin befreit und einige Male mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgekocht. Da es in allen Lösungsmitteln unlöslich war, wurde es fein zerrieben, mit Alkohol und Aether mehrere Male gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{14}H_5O_2NCl_4$

(Mol.-Gew. = 360,03)

0,1644 gr. Substanz lieferten:

0,2803 gr. CO_2

0,0227 gr. H_2O

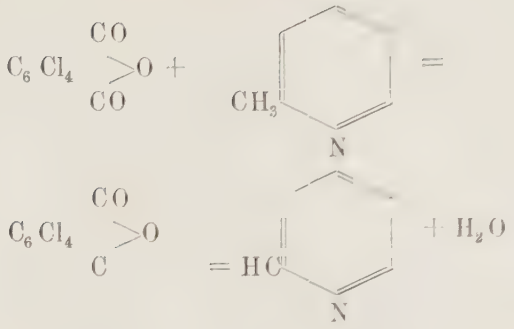
Berechnet:	Gefunden:
C % = 46,55	46,50
H % = 1,38	1,52

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgendes Resultat:

0,1255 gr. Substanz lieferten 4,4 ccm. N bei 20° und 752 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 3,87	3,96

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung verlaufen:



Der so erhaltene Körper stellt ein gelbbraunes krystallinisches Pulver dar; sein Schmelzpunkt liegt über 300°. Bei höherem Erhitzen tritt eine leichte Sublimation auf. Gegen Säure und Alkalien ist er sehr beständig. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich beim Erwärmen langsam mit roter Farbe auf und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Der alkoholische Auszug des durch Wasser und Salzsäure gereinigten Rohproduktes hinterliess beim Verdunsten des Lösungsmittels feine, haarförmige, baumartig verzweigte Kryställchen, deren Zusammensetzung wegen der geringen Ausbeute nicht ermittelt werden konnte.

Das Natriumsalz des Tetrachlor-α-pyrophtalons.

$C_{14}H_4O_2NCl_4Na$

(Mol.-Gew. = 383,01)

Da das Tetrachlor-α-pyrophtalon sich gegen ätzende Alkalien sehr beständig erwies, so wurde es zur Darstellung der Natriumverbindung auf folgende Weise behandelt:

1 Mol.-Gew. Tetrachlor-α-pyrophtalon wurde in absolutem Alkohol suspendiert und eine Lösung von 1 Mol.-Gew. metallischen Natrium in demselben Lösungsmittel zugegeben. Nach einiger Zeit veränderte sich die Farbe

des Tetrachlor-α-pyrophtalons, und nach Verlauf von einigen Stunden war eine homogene, orangerot gefärbte Masse von krystallinischer Beschaffenheit entstanden. Durch Absaugen der überstehenden Flüssigkeit und mehrmaliges Auswaschen mit absolutem Alkohol, bis dieser beim Ablaufen nicht mehr alkalisch reagierte, erhielt ich die Verbindung in mikroskopisch kleinen Nädelchen von orangeroter Farbe. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{14}H_4O_2NCl_4Na$

0,2015 gr. Substanz lieferten:
0,3229 gr. BO_2
0,0193 gr. H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
C %	= 43,86	43,70
H %	= 1,04	1,06

Die so erhaltene Natriumverbindung lässt sich mit absolutem Alkohol ganz gut auswaschen, wogegen sie durch Wasser, besonders bei anhaltendem Auswaschen, völlige Zersetzung erleidet.

Ganz analog entsteht und verhält sich die Kaliumverbindung:

$$C_{14}H_4O_2NCl_4K.$$

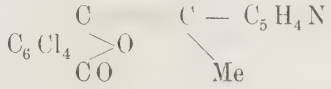
Das Verhalten dieser Verbindungen gegen Wasser lässt vermuten, dass man es hier nicht mit karbonsauren Salzen von der Formel:

$$C_6Cl_4\begin{matrix}CO-CH_2C_5H_4N\\COOMe\end{matrix}$$

(worin Me = K resp. Na ist), zu tun hat, sondern, dass ihnen die von Eibener und H. Merkel[1]) beim Chino-

[1]) Ber. 37,13, 3008.

phtalonnatrium ziemlich sicher nachgewiesene Konstitutionsformel:



zukommt.

Einwirkung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf α-Picolin bei niederer Temperatur.

Ausser dem schon vorher beschriebenen Tetrachlor-α-pyrophtalon gelang es mir noch ein additionelles Produkt der beiden Komponenten zu erhalten.

Molekulare Mengen beider wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolbeninhalt bleibt heller gefärbt als bei der Darstellung des Tetrachlor-α-pyrophtalons, auch findet keine Wasserabspaltung statt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt fein zerrieben und mit Wasser ausgekocht, wobei sich die ganze Masse bis auf wenige Verunreinigungen auflöste, von denen abfiltriert wurde. Beim Abkühlen krystallisierten im Filtrat derbe, gelbrote Täfelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren getrocknet und analysiert wurden. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{14}H_7O_3NCl_4$, H_2O

(Mol.-Gew. = 396,07).

0,1471 gr. Substanz lieferten:

0,2285 gr. CO_2

0,0330 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 42,31	42,36
H % = 2,27	2,41

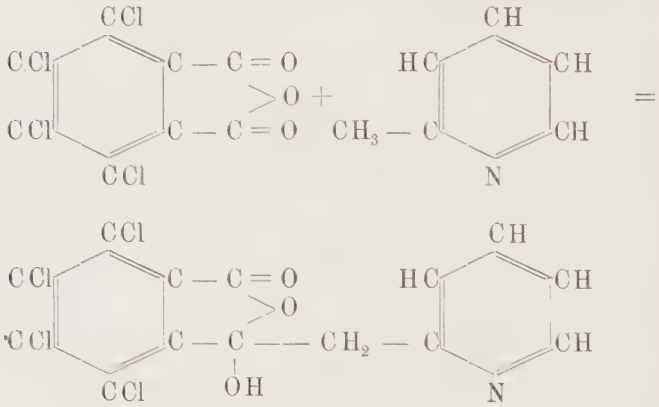
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2257 gr. Substanz lieferten 7,00 ccm. N. bei 18° und 752 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 3,54	3,55

Dieser Körper schmilzt unter vorheriger Abgabe seines Krystallwassers bei 229°. Er ist löslich in Alkohol und in heissem Wasser, woraus er beim Abkühlen in der oben beschriebenen Form auskrystallisiert. Durch Säuren sowie durch Alkalien wird er leicht in seine Komponenten gespalten. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen geht er in Tetrachlor-α-pyrophtalon über.

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung verlaufen:



Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit αα′-Lutidin.

Das hierzu verwendete αα′-Lutidin wurde aus käuflichem γ-Picolin (Erkner) durch fraktionierte Destillation und nachfolgende Reinigung über das Quecksilbersalz dargestellt[1]).

[1]) Ladenburg, Ann. 247.

Molekulare Mengen Tetrachlorphtalsäureanhydrid und $\alpha\alpha'$-Lutidin wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben ein bis zwei Stunden im Oelbade erhitzt. Der Kolbeninhalt färbte sich allmählich dunkler, schmolz und erstarrte unter Wasseraustritt zu einer dunklen festen Masse, die nach dem Erkalten zerkleinert und mehrere Male mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgekocht wurde. Das Reaktionsprodukt blieb als krystallinisches rötliches Pulver zurück. Da es ebenso wie das Tetrachlor-α-pyrophtalon nicht umkrystallisiert werden konnte, wurde es zur weiteren Reinigung mehrere Male mit Alkohol und Aether gewaschen, abgesaugt und getrocknet.

Die Analyse des bei 105° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{15}H_7O_2NCl_4$
(Mol.-Gew. = 373,66).

0,1841 gr. Substanz lieferten:
0,3205 gr. CO_2
0,0360 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 48,08	47,82
H % = 1,87	2,17

Eine Stickstoffbestimmug nach Dumas hatte folgendes Resultat:

0,1445 gr. Substanz lieferten 5,1 ccm. N. bei 20° und 754 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 3,73	4,04

Der so erhaltene Körper ist derselbe wie der bei 180—190° im zugeschmolzenen Rohre entstehende. Das Tetrachlor-α'-Methyl-α-pyrophtalon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird von Alkalien ebensowenig wie von verdünnten Säuren angegriffen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel-

roter Farbe und wird durch Wasser wieder abgeschieden. In seinem Verhalten ist es dem Tetrachlor-α-pyrophtalon sehr ähnlich. Jedoch konnte keine additionelle Verbindung trotz verschiedener in dieser Richtung angestellter Versuche erhalten werden. Es fand entweder keine Einwirkung statt oder es entstand der nämliche Körper.

Einwirkung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf Collidin.

Collidin (von Merk) wurde mit der berechneten Menge von Tetrachlorphtalsäureanhydrid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Ölbade erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der ganze Inhalt unter Wasseraustritt zu einer gelblich gefärbten Masse. Jedoch gelang es nicht, das Reaktionsprodukt zu isolieren, da bei der Weiterverarbeitung in jedem Falle Zersetzung eintrat, und Tetrachlorphtalsäureanhydrid zurückgewonnen wurde. Auch die Versuche, bei niedrigerer oder höherer Temperatur oder beim Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr ein beständiges Reaktionsprodukt zu erzielen, blieben ohne Erfolg.

Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit α-Methyl-α′-Phenyl-pyridin.

Molekulare Mengen von Tetrachlorphtalsäureanhydrid und α-Methyl-α′-Phenyl-pyridin (nach Scholtz durch trockene Destillation von Cinnamylenacetonoxim dargestellt) wurden in einem mit Steigrohr versehenem Kölbchen unter Zusatz von wasserfreiem Chlorzink (die Reaktion geht auch ohne dieses vor sich) längere Zeit im Ölbade auf 200—220° erhitzt. Die anfangs geschmolzene Masse erstarrte unter Wasseraustritt zu einem dunkelbraunen krystallinischen Kuchen. Nach dem Erkalten

wurde dieser zur Entfernung der überschüssigen Base mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und von überschüssigem Anhydrid durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser befreit. Das nunmehr zurückbleibende, dunkel gefärbte Pulver wurde in einer Reibschale mit kaltem Aceton fein verrieben, abgesaugt und so lange mit kaltem Aceton nachgewaschen, bis das durchlaufende Waschmittel nur noch schwach gelb gefärbt erschien. Die anhaftenden Schmieren wurden auf diese Weise vollständig entfernt, und das Tetrachlorphtalon hinterbleibt als gelbes, krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Berechnet für: $C_{20}H_9O_2NCl_4$
(Mol.-Gew. = 435.52).

0,1601 gr. Substanz lieferten:
0,2670 gr. CO_2
0,0289 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 54{,}96$	55,00.
$H^0/_0 = 2{,}06$	2,00.

Das so erhaltene Tetrachlor-α′-Phenyl-α-pyrophtalon ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen, löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure sofort auf und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Bei 200° im zugeschmolzenen Rohr erhält man aus den beiden Komponenten denselben Körper, doch ist wegen der starken Schmierenbildung diese Darstellungsweise nicht zu empfehlen.

Das Anilderivat des Tetrachlor-α′-Phenyl-α-pyrophtalons.

2 gr. des vorher beschriebenen Körpers wurden mit überschüssigem Anilin im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden

auf 190—200° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich in dem Rohr eine grünlich gelbliche Masse abgeschieden, die nach Entfernung des überschüssigen Anilins und einiger weniger Schmieren sich in allen Lösungsmitteln als unlöslich erwies. Die Masse wurde daher fein zerrieben, einigemale mit Aether ausgewaschen und getrocknet.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas hatte folgendes Resultat:

Berechnet für: $C_{26}H_{14}ON_2Cl_4$
(Mol.-Gew. = 510,76).

0,1450 gr. Substanz lieferten 7,2 ccm. N bei 19° und 742 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 5,48	5,57

Das so erhaltene N-Phenyl-Tetrachlor-α'-Phenyl-α-pyrophtalin stellt ein gelbgrünes, krystallinisches Pulver dar; sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Bei anhaltendem Kochen mit starken Säuren, auch bei gelindem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, tritt Zersetzung ein. Es wird Anilin abgespalten und Tetrachlor-α'-Phenyl-α-pyrophtalon zurückgewonnen, was die Analyse auch bestätigte. Die Reaktion ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6Cl_4 \begin{matrix} C = CH - C_{11}H_8N \\ >O \\ CO \end{matrix} + NH_2C_6H_5 =$$

$$C_6Cl_4 \begin{matrix} C = CH - C_{11}H_8N \\ >O \\ C = NC_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Versuche, zur weiteren Charakterisierung dieser Verbindung ein Platindoppelsalz darzustellen misslangen vollständig, da nur schmierige, nicht krystallisierende Produkte entstanden.

Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit Chinaldin.

Molekulare Mengen von Chinaldin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Oelbade auf 200° erhitzt. Der Kolbeninhalt färbte sich nach und nach dunkler und erstarrte unter Wasseraustritt zu einer bräunlichen krystallinischen Masse. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Chinaldin entfernt, das Rohprodukt mit Wasser ausgekocht und so lange mit Alkohol gewaschen bis dieser nur schwach gelb gefärbt ablief. Es gelang so, die braunen Schmieren völlig zu entfernen, die, in Alkohol leicht löslich, nach Verdunsten des letzteren als braunes, amorphes Pulver zurückblieben, dessen Zusammensetzung sich jedoch nicht ermitteln liess.

Da das oben erhaltene und durch Auswaschen mit Alkohol von Verunreinigungen befreite Rohprodukt nicht umkrystallisiert werden konnte, wurde es mehrere Male mit Aether ausgekocht, abgesaugt und getrocknet. Es hinterbleibt als goldgelbes krystallinisches Pulver.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{18} H_7 O_2 N Cl_4$
(Mol.-Gew. = 409,93).

0,3223 gr. Substanz lieferten:
0,6235 gr. CO_2
0,0498 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 52,56	52,78
H % = 1,72	1,71

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgendes Resultat:

0,1204 gr. Substanz lieferten 3,8 ccm. N. bei 14° und 750 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 3,40	3,66

Das Tetrachlorchinophtalon stellt ein goldgelbes krystallinisches Pulver dar, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Von Alkalien und Säuren wird es kaum verändert, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe auf und wird durch Wasser daraus wieder unverändert abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°. Bei höherem Erhitzen tritt leichte Sublimation ein.

Steigert man bei der Einwirkung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf Chinaldin die Temperatur nicht höher als auf 160—180°, so erhält man beim Erkalten eine rötlich braun gefärbte Masse, ohne dass Wasserabspaltung zu bemerken ist. Beim Auskochen mit Alkohol wurde eine gelb gefärbte Lösung erhalten, die nach starkem Einengen einige wenige gelbe Kryställchen abschied. Doch waren die Ausbeuten zu gering, als dass sie eine weitere Untersuchung gestatteten. Wahrscheinlich handelt es sich um ein additionelles Reaktionprodukt beider Komponenten, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$C_6Cl_4 \begin{matrix} CO \\ > O \\ CO \end{matrix} + CH_3C_9H_6N =$$

$$C_6Cl_4 \begin{matrix} OH \\ C - H_2CC_9H_6N \\ > O \\ CO \end{matrix}$$

verlaufen ist.

Das Natriumsalz.

$C_{18}H_6O_2NCl_4Na$

(Mol.-Gew. = 431,91).

Die Darstellung der Natriumverbindung des Tetrachlorchinophtalons geschah in derselben Weise wie die des Tetrachlor-α-pyrophtalonnatriums.

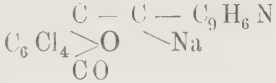
Zu einer in absolutem Alkohol suspendierten Menge von Tetrachlorchinophtalon wurde eine Lösung von metallischem Natrium in demselben Lösungsmittel zugesetzt. Nach längerer Zeit war alles in der Flüssigkeit suspendierte Tetrachlorphtalon in eine orangefarbige krystallinische Masse verwandelt, die abgesaugt und so lange mit absolutem Alkohol gewaschen wurde bis dieser nicht mehr alkalisch reagierend ablief.

Eine Natriumbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz ergab:

Berechnet für: $C_{18}H_6O_2NCl_4Na$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Na % = 5,32	5,60	5,48

Es kommt also dieser Verbindung die Formel



zu.

Die Kaliumverbindung kann in analoger Weise dargestellt werden. Beide Derivate sind in ihrem Verhalten den entsprechenden Verbindungen des Tetrachlor-α-pyrophtalons völlig ähnlich.

Das Anilderivat des Tetrachlorchinophtalons.

$C_{24}H_{12}ON_2Cl_4$

(Mol.-Gew. = 484,80).

1,5 Tetrachlorchinophtalon wurden mit überschüssigem Anilin unter Chlorzinkzusatz im zugeschmolzenen Rohr 8–9 Stunden lang auf 190–200° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich im Rohr eine krystallinische Masse ab, die erst einige Male mit Alkohol gewaschen und dann bei 105° getrocknet wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{24}H_{12}ON_2Cl_4$

0,1442 gr. Substanz lieferten:
0,3149 gr. CO_2
0,0337 gr. H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
C %	= 59,25	59,52
H %	= 2,47	2,59

Das Tetrachlorchinophtalin stellt im trocknen Zustand eine aus feinen verfilzten Nädelchen bestehende Masse dar, die bei anhaltendem Kochen mit Säure sich rückwärts spaltet. Auch mit mässig konzentriertem Alkali tritt beim Erwärmen diese Zersetzung ein.

Tetrachlor-o-Methyl-Chinophtalon.

$C_{19}H_9O_2NCl_4$

(Mol.-Gew. = 423,91).

Zur Darstellung dieses Tetrachlorphtalons wurden o-Methyl-Chinaldin (aus Paraldehyd, o-Toluidin und roher Salzsäure nach Doebner und Miller[1]) dargestellt) und Tetrachlorphtalsäureanhydrid in molekularem Verhältnis in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen unter Zusatz von wasserfreiem Chlorzink im Oelbade einige Stunden auf 200° erhitzt. Die anfangs helle Schmelze färbte sich allmählich dunkler und erstarrte unter Wasseraustritt zu einer dunkelbraunen krystallinischen Masse, welche zur Entfernung überschüssiger Base mit verdünnter Salzsäure und einige Male mit Wasser zur Entfernung überschüssigen Anhydrids ausgekocht wurde. Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wird mit kaltem Aceton verrieben, abgesaugt und so lange mit kaltem Aceton gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und nachfolgendem Auswaschen mit Methylalkohol zur Entfernung des Lösungs-

[1]) Ber. **16**,2469.

mittels, erhält man den Körper in feinen goldgelben verfilzten Nädelchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{19}H_9O_2NCl_4$

0,2745 gr. Substanz lieferten:
0,5415 gr. CO_2
0,0568 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 53,65	53,80
N % = 2,13	2,29

Dieses Tetrachlorphtalon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. In heissem Nitrobenzol löst es sich und krystallisiert beim Erkalten in feinen gelben Nädelchen aus. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Versuche, eine additionelle Verbindung zu erhalten, schlugen fehl. Unter den verschiedensten Bedingungen entstand immer nur dies eine Tetrachlorphtalon.

Tetrachlor-p-Methyl-chinophtalon.

$C_{19}H_9O_2NCl_4$

(Mol.-Gew. = 423,91).

Lässt man unter ähnlichen Bedingungen wie vorher p-Methyl-chinaldin (aus p-Toluidin, Paraldehyd und roher Salzsäure nach Doebner und Miller[1]) dargestellt) auf Tetrachlorphtalsäureanhydrid einwirken, so verläuft die Reaktion in analoger Weise und man erhält als Endprodukt einen Körper, der ebenso wie vorher gereinigt wurde, und als gelbes, krystallinisches Pulver zurückblieb.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

---

[1]) Ber. 16,2469.

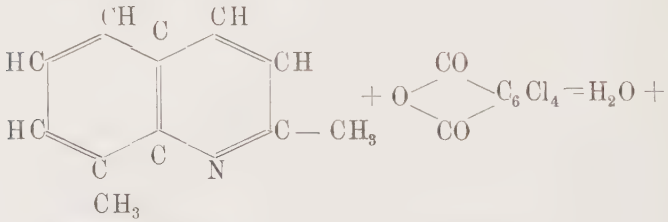
Berechnet für: $C_{19}H_9O_2NCl_4$
0,2005 gr. Substanz lieferten:
0,3968 gr. CO_2
0,0415 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 53,65	53,99
H % = 2,13	2,29

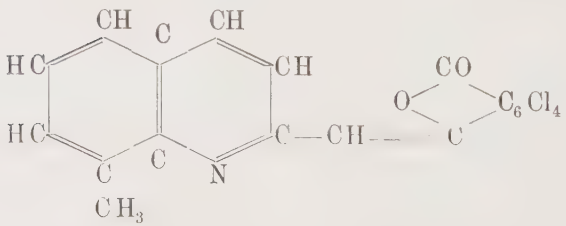
Diese Werte entsprechen dem erwarteten Tetrachlor-p-Methyl-chinophtalon. Bei der Darstellung dieses Körpers machten sich ebenso wie bei dem vorher beschriebenen unangenehme Schmieren bemerkbar, die die Ausbeuten sehr verminderten. Beide Tetrachlor-Methyl-chinophtalone zeigen viele Aehnlichkeit mit dem Tetrachlor-chinophtalon.

Während aber bei diesem die Ausbeuten fast quantitativ sind, bleiben sie bei jenen weit hinter der Theorie zurück, was man auf die Anwesenheit der Methylgruppe im Benzolkern zurückführen kann.

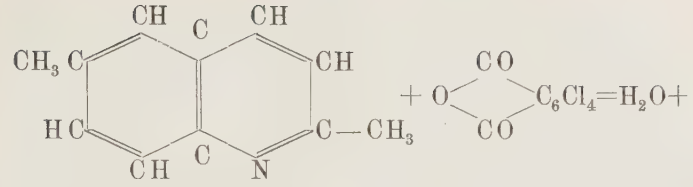
Die Bildung der beiden Tetrachlorphtalone geht nach folgender Gleichung vor sich:



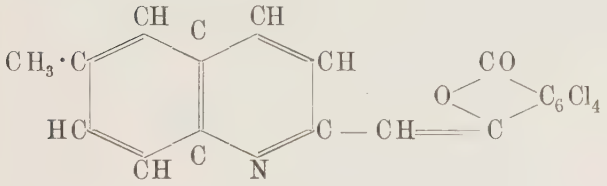
o-Methylchinaldin — Tetrachlorphtalsäureanhydrid



Tetrachlor-o-Methylchinophtalon



p-Methylchinaldin. Tetrachlorphtalsäureanhydrid



Tetrachlor-p-Methyl-chinophtalon.

Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit α-Methyl-Indol.

Fischer[1]) hatte durch Einwirkung molekularer Mengen Phtalsäureanhydrid auf α-Methyl-Indol auf dem Wasserbade einen Körper erhalten, dessen Analyse auf eine Zusammensetzung von der Formel:

$$C_9H_8NCOC_6H_4COOH$$

hinwies. Versuche, die Renz anstellte[2]), durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr oder bei höherer Temperatur ein Phtalon zu erhalten, führten immer zu dem von Fischer dargestellten Produkt. Das gewünschte Phtalon erhielt Renz[3]), indem er die Komponenten im Verhältnis 1 : 2 auf einander einwirken liess.

Zur Darstellung des entsprechenden Tetrachlorphtalons verfuhr ich auf ähnliche Weise:

[1]) Ann. **242**,382.
[2]) Ber. **37**,1223.
[3]) Ber. **37**,1224.

1 Mol. Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 2 Mol. α-Methyl-indol wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen 1—2 Stunden am Rückflusskühler auf 180—200° erhitzt. Der Kolbeninhalt begann bald zu schmelzen und erstarrte unter Wasserabspaltung zu einer schwarzen Masse. Durch Auskochen mit Wasser und mehrmaliges Auswaschen mit Alkohol und Aether erhielt ich ein schwarzrotes, krystallinisches Pulver, das bei 105° getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Berechnet für: $C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_4$
(Mol.-Gew. = 528,77)

0,1805 gr. Substanz lieferten:
0,3873 gr. CO_2
0,0529 gr. H_2O

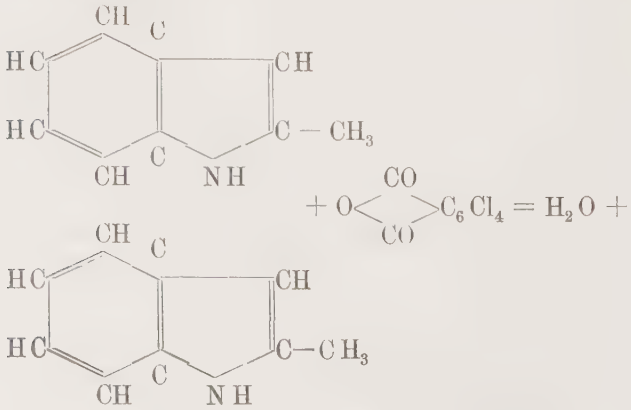
Berechnet:	Gefunden:
C % = 58,85	58,53
H % = 3,06	3,26

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas hatte folgendes Resultat:

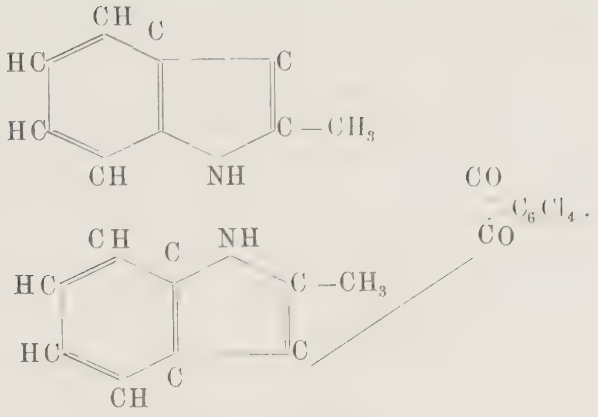
0,1058 gr. Substanz lieferten: 5,00 ccm. N. bei 17° und 750 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 5,28	5,38

Die Reaktion war also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



α-Methyl-indol Tetrachlorphtalsäureanhydrid.



Tetrachlor-α- indophtalon.

Das so erhaltene Produkt ist unlöslich in allen Lösungsmitteln und wird weder von Säuren noch Alkalien angegriffen.

Sein Schmelzpunkt liegt über 300°. Versuche unter andern Mengenverhältnissen und andern Temperaturen ergaben entweder gar keine Ausbeuten oder führten zu demselben Produkt.

Ob dem Tetrachlor-α-indophtalon sein Name mit Recht gebührt, ist nicht sicher, da die echten Phtalone unter Beteiligung der Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Einwirkung molekularer Mengen auf einander entstehen, während hier die Komponenten im Verhältnis 1 : 2 auf einander reagieren und die Bindung dadurch entsteht, dass je 1 Wasserstoffatom einer Methingruppe zweier α-Methyl-indolmoleküle mit einem Sauerstoffatom eines Moleküls Tetrachlorphtalsäureanhydrid als Wasser austritt, ein Verhalten, dass das α-Methyl-indol auch bei der Kondensation mit Aldehyden zeigt.

Einwirkung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf o- und p-Toluidin.

Graebe[1]) hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Tetrachlorphtalsäureanhydrid ein Tetrachlorphtalanil entsteht, das er auch auf andere Weise erhielt, indem er die Säure selbst auf Anilin einwirken liess und das entstehende Salz durch rasches Erhitzen auf 130° unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Anilin in Tetrachlorphtalanil überführte. Die Reaktion verlief nach folgenden Gleichungen:

1) $C_6Cl_4(COOH)_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_6Cl_4(COOH - C_6H_5NH_2)_2$

2) $C_6Cl_4(COOH - C_6H_5NH_2)_2 = C_6Cl_4(CO)_2NC_6H_5 + 2H_2O + C_6H_5NH_2.$

Bei den beiden Toluidinen verfuhr ich auf folgende Weise:

a) Molekulare Mengen von Tetrachlorphtalsäureanhydrid und o-Toluidin wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf 180° erhitzt. Die nach dem Erkalten unter Wasseraustritt erstarrte Schmelze wurde von anhaftenden Verunreinigungen befreit, mit Tierkohle gekocht und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{15}H_7O_2NCl_4$
(Mol.-Gew. = 374,02)

0,1401 gr. Substanz lieferten:
0,2479 gr. CO_2
0,0252 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 48,00	48,25
H % = 1,87	1,99

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol, aus dem er in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 188—189° auskrystallisiert.

[1]) **Ber. 32**,1994.

Auf analoge Weise erhält man die entsprechende Verbindung mit p-Toluidin, die in weissen verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 221° krystallisiert.

b) Lässt man o-Toluidin in alkoholischer Lösung zu einer alkoholischen Lösung von Tetrachlorphtalsäure zufliessen, so entsteht sofort ein dicker weisser Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol, aus dem er in weissen Nädelchen auskrystallisiert. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel:

$$C_6Cl_4(COOHNH_2C_6H_4CH_3)_2$$

hinweisen.

Berechnet für: $C_6Cl_4(COOHNH_2C_6H_4CH_3)_2$
(Mol.-Gew. = 522,97)

Berechnet:	Gefunden:
C % = 50,59	50,41
H % = 3,84	3,99

Erhitzt man dieses Salz rasch auf 150° so tritt Umwandlung in den vorherbeschriebenen Körper ein, indem 1 Mol. Toluidin und 2 Mol. Wasser abgespalten werden. Die Gewichtsabnahme wurde bei der o-Toluidinverbindung quantitativ verfolgt. Die Theorie verlangt einen Gewichtsverlust von 27,6 %; gefunden wurden 28,5 %.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhält man aus dem zurückbleibenden amorphen weissen Pulver atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 188—189°.

Man kann diese Kondensationsprodukte auch als substituierte Tetrachlorphtalimide betrachten nach der Formel:

$$C_6Cl_4(CO)_2NC_6H_4CH_3$$

Tetrachlorbrenzkatechinphtaleïn

$C_{20}H_{10}O_6Cl_4$

(Mol.-Gew. = 454,88)

Brenzkatechin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid wurden im Verhältnis 2 : 3 mit wasserfreiem Chlorzink in einem mit Steigrohr verbundenem Kölbchen im Oelbade erhitzt.

Das Reaktionsgemisch begann unter Braunfärbung zu schmelzen, es tritt Wasser aus und die Masse wurde fest. Der feste Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, filtriert und das Filtrat mit Aether extrahiert. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, der Aether verjagt und die zurückbleibende feste Masse mehrere Male in dieser Weise behandelt. Trotzdem gelang es nicht, das Reaktionsprodukt analysenrein zu bekommen.

Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. In Natronlauge löst es sich mit blaugrüner Farbe, die Lösung wird beim Stehen an der Luft rasch schmutzfarben. Die Bildung des reinen Körpers musste nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$C_6Cl_4(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = C\begin{matrix} C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_3(OH)_2 \\ C_6Cl_4CO \end{matrix} + H_2O$$

Der in Wasser unlösliche Rückstand gibt mit Natronlauge eine braune Lösung, aus der durch Salzsäure ein braunrotes, amorphes Pulver gefällt wird, das bei 259 bis 260° schmilzt. Die Ausbeuten waren jedoch zu gering, um seine Zusammensetzung zu ermitteln.

Lebenslauf.

Ich, Georg, Friedrich, Wilhelm Klose, evangelischer Konfession, Sohn des kgl. Eisenbahnsekretärs Friedrich Klose und seiner Ehefrau Anna, geb. Rauer, wurde am 30. Oktober 1877 zu Breslau geboren. Ich besuchte das Realgymnasium zum heiligen Geist zu Breslau, das ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium für Strassen- und Wegebau zu widmen, das ich aber Ostern 1900 aufgeben musste. Von da ab studierte ich in Breslau Chemie. Am 16. Januar 1902 bestand ich das Verbandsexamen, am 28. Juli 1905 das Examen rigorosum. Seit dem 1. Juni d. J. bin ich als Assistent am pharmakologischen Institute der hiesigen Universität angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Cohn, Doergens, Dziobeck, Ebbinghaus, Grübler, Hauck, Herz, Hintze, Koch, Ladenburg, Meyer, O. E. Meyer, Neumann, Rüdorff, v. Palzow, Sachs, Scholtz, Volz.

Allen diesen Herren sage ich hiermit meinen verbindlichsten Dank.

Thesen.

I.

Tautomerie kommt nicht allein bei organischen, sondern auch bei anorganischen Verbindungen vor.

II.

Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob die von Fischer dargestellten Polypeptide einheitliche Verbindungen oder Gemenge verschiedener optisch aktiver Isomeren sind.

III.

Eine einheitliche Erklärung für die unter dem Namen Katalyse zusammengefassten Erscheinungen kann zur Zeit nicht gegeben werden.